

⑤1

Int. Cl.:

C b, 1/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 22 g, 1/02

⑩

⑪

# Offenlegungsschrift 2029 701

⑫

Aktenzeichen: P 20 29 701.2

⑬

Anmeldetag: 16. Juni 1970

⑭

Offenlegungstag: 23. Dezember 1971

Ausstellungspriorität: --

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: --

⑰

Land: --

⑱

Aktenzeichen: --

⑤4

Bezeichnung: Selbsthärtende Wasserglasstreichmassen und Wasserglaskitte

⑥1

Zusatz zu: --

⑥2

Ausscheidung aus: --

⑦1

Anmelder: Woellner-Werke, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: --

⑦2

Als Erfinder benannt: Poegel, Hans-Joachim, Dr., 6700 Ludwigshafen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): --

DT 2029701

# PATENTANWÄLTE

DR. ING. A. VAN DER WERTH

21 HAMBURG 90

WILSTORFER STR. 32 - TEL. (0411) 77 08 01

DR. FRANZ LEDERER

8 MÜNCHEN 80

LUCILE-GRAHN-STR. 22 - TEL. (0811) 44 06 40

2029701

München, den 16. Juni 1970  
L/sc

Anmelder: Woellner-Werke, Ludwigshafen

Selbsthärtende Wasserglasstreichmassen und Wasserglaskitte

Gegenstand der Erfindung sind selbsthärtende Wasserglasstreichmassen und Wasserglaskitte bzw. - bindemittel und das Verfahren zu ihrer Herstellung.

In der Bauwirtschaft und der Chemie werden in großem Umfang wasserglashaltige Streich- und Kittmassen bzw. Bindemittel verwendet. Solche Massen bestehen aus vorwiegend anorganischen Füllstoffen wie Quarzsand, Quarzmehl, Perlit, Aluminiumoxid oder Schamotte und einem Alkalisilikat, z.B. Kali- oder Natronwasserglas sowie einem Härter, der das durch Ausscheiden von Kieselsäuregel bedingte Erhärten der Streich- und Kittmassen bewirkt.

Als Härter haben bisher Alkalisilikofluoride, auch in Kombination mit bestimmten Polymerisaten wie Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisaten (DBP 1057267), die größte Verbreitung gefunden.

- 2 -

den. Sie haben aber erhebliche Nachteile. So kann z.B. bei Einwirkung von Säuren auf die erhärteten Massen Fluorwasserstoff abgespalten werden, wodurch Beschädigungen hervorgerufen werden können.

Als Härter sind auch andere kristalline Verbindungen bekannt, wie z.B. Phosphate, Chloride, Nitrate oder Sulfate. Auch diese kristallinen Verbindungen haben Nachteile, insbesondere da sie die Einstellung der Verarbeitungszeiten für die verschiedenen Anwendungszwecke sehr erschweren.

Aus der deutschen Patentschrift 1252 835 ist ferner die Verwendung von kondensierten Aluminiumphosphaten zum Härten von Wasserglas bekannt.

Es wurde nunmehr ein Härter gefunden, der erhebliche Vorteile gegenüber den bekannten Härtern besitzt. Erfindungsgemäß setzt man dem gegebenenfalls Füllstoffe enthaltenden Kali- oder Natronwasserglas als Härter gemahlenes Phosphatglas zu.

Die als Härter geeigneten Phosphatgläser besitzen einen  $P_2O_5$ -Gehalt von 20 - 80, vorzugsweise 50 - 70 %. Sie enthalten neben  $P_2O_5$  noch weitere Komponenten, die nicht nur einen Einfluß auf den Verlauf der Härtung haben, sondern auch die Eigenschaften der erhaltenen Produkte beeinflussen können. Als solche Komponenten kommen die üblichen bei den Gläsern zugesetzten Oxide wie z.B.  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  usw. in Frage. Dabei stört auch eine Trübung des Glases nicht, welche bei Phosphatgläsern entsprechend der Zusammensetzung leicht eintreten kann.

Die Löslichkeit der Phosphatgläser kann durch diese Oxide stark beeinflußt werden. Mit der Löslichkeit des fein gepulverten

- 3 -

Phosphatglas verändert sich auch die Erhärungszeit. Es wurde jedoch festgestellt, daß man mit dem erfindungsgemäß als Härter verwendeten Phosphatglas mit den verschiedensten Wassergläsern, auch den hoch-kieselsäurehaltigen Wassergläsern, durch eine entsprechende Wahl der Zusammensetzung ausreichende Verarbeitungszeiten erreichen kann.

Phosphatgläser, die sich sehr gut als Härter eignen, haben beispielsweise folgende Zusammensetzung:

$P_2O_5$	50 - 70 %
$Na_2O$	0 - 15 %
$MgO$	0 - 15 %
$Al_2O_3$	0 - 30 %
$SiO_2$	0 - 30 %.

Es ist auch möglich, das Phosphatglas in Kombination mit bekannten Härtern, insbesondere mit Kaliumsilicofluorid, zu verwenden.

Das Phosphatglas kann erfindungsgemäß in einer Menge von 1 - 30 vorzugsweise 5 - 20 Gew.%, bezogen auf das Wasserglas, zugesetzt werden. Werden mehrere verschiedene Härter zugesetzt, so verwendet man vorzugsweise solche Mengen, daß jeder der Härter allein eine Härtung noch nicht bewirkt. Als Füllstoff können die üblichen Materialien verwendet werden, wie z.B. Siliciumdioxid in den verschiedenen kristallographischen Formen, Aluminiumoxid, Perlit, Aluminiumsilikate, Kaolin, Ton usw. Die Auswahl des Füllstoffes richtet sich nach dem Einsatzgebiet der wasserglashaltigen Streich- und Kittmassen bzw. Bindemittel. Ein bevorzugter Füllstoff ist Quarzmehl.

Der Füllstoff kann in Mengen bis zu 80 % bezogen auf die gesamte Wasserglasstreichmasse eingesetzt werden. Bevorzugt werden Füllstoffmengen von 60 - 75 Gew. %.

Es werden die üblichen Wassergläser verwendet, z.B. solche mit Gewichtsverhältnissen  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$  (bzw.  $\text{K}_2\text{O}$ ) von 3 - 4, vorzugsweise 3,3 - 3,8. Die Wasserglasmenge beträgt 10 - 95, vorzugsweise 20 - 40 Gew. % bezogen auf die gesamte Kittzusammensetzung.

Die erfindungsgemäßen Wasserglasstreichmassen und -kitt bzw. bindemittel können durch beliebiges Vermischen ihrer Komponenten hergestellt werden. Vorzugsweise wird jedoch das feingemahlene Phosphatglas mit dem Füllstoff, z.B. dem Quarzmehl, vermischt und dieses Kittmehl wird dann mit Wasserglas angerührt.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1

Zu 100 Gewichtsteilen eines Gemisches aus Quarzmehlen verschiedener Körnung wurden 6 Gewichtsteile eines fein gemahlene Phosphatglases, bestehend aus 10 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 20 %  $\text{SiO}_2$  und 55 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  zugesetzt. Dieses Kittmehl wurde mit 45 Gewichtsteilen Natronwasserglas HK 35, Verhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$  von 3,8, verarbeitet. Die Verarbeitungszeit betrug 45 Minuten. Erhärtung trat nach 24 Stunden ein.

#### Beispiel 2

Zu 100 Gewichtsteilen eines Gemisches aus Quarzmehlen verschiedener Körnung wurden 6 Gewichtsteile eines fein gemahlene Phosphat-

glases, bestehend aus 10 %  $MgO$ , 13 %  $Al_2O_3$ , 17 %  $SiO_2$  und 60 %  $P_2O_5$ , zugesetzt. Dieses Kittmehl wurde mit Natronwasserglas von 40 bis 42° Be, Verhältnis  $Na_2O : SiO_2$  von 3,3, verarbeitet. Die Verarbeitungszeit betrug 60 Minuten. Die Erhärtung war nach 24 Stunden eingetreten.

Die Kitt- Anstrichmassen zeichnen sich durch hohe Festigkeiten und hervorragende Beständigkeiten, vor allem auch gegen Wasser und Säuren, aus.

Patentansprüche

- 1.) Verfahren zur Herstellung selbsthärtender Wasserglasstreichmassen und Wasserglaskitte bzw. -bindemittel durch Zusatz eines Härters zu gegebenenfalls Füllstoffe enthaltendem Kali- oder Natronwasserglas dadurch gekennzeichnet, daß man als Härter fein gemahlenes Phosphatglas zusetzt.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß das Phosphatglas einen  $P_2O_5$  Gehalt von 20 - 80 %, vorzugsweise 50 - 70 % besitzt.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß das Phosphatglas in einer Menge von 1 - 30 vorzugsweise 5 - 20 Gew.% bezogen auf das Wasserglas zugesetzt wird.
- 4.) Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß das Phosphatglas zunächst mit Quarzmehl vermischt wird und dieses Kittmehl dann mit Wasserglas verarbeitet wird.
- 5.) Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß das Phosphatglas zusammen mit einem anderen Härter, vorzugsweise Kaliumsilicofluorid, zugesetzt wird.
- 6.) Verfahren nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, daß das Phosphatglas und der andere Härter in solchen Mengen zugesetzt werden, daß jeder der beiden Härter allein eine Härtung noch nicht bewirken.

- 7.) Selbsthärtende Wasserglasstreichmassen und Wasserglaskitte bzw. -bindemittel aus Härter und gegebenenfalls Füllstoffe enthaltendem Kali- oder Natronwasserglas dadurch gekennzeichnet, daß sie Phosphatglas als Härter enthalten.



Translation

of German Offenlegungsschrift 2029701

(Woellner-Werke)

Self-Curing Water-Glass Paints and Water-Glass Putties

The present invention relates to self-curing water-glass paints and water-glass putties or binders, and to a process for the preparation thereof.

In the building trade and in chemistry, paints and putty compositions or binders containing water glass are extensively used. Such compositions consist of predominantly inorganic fillers, such as quartz sand, quartz powder, pearlite, alumina or chamotte, and an alkali silicate, e.g., potash or soda water glass, and a hardener which causes curing of the paints and putty compositions due to the precipitation of silica gel.

To date, alkali silicofluorides, also in combination with certain polymers, such as styrene-maleic anhydride copolymers (DBP 1057267), have found the widest distribution as hardeners. However, they have significant drawbacks. Thus, for example, hydrogen fluoride can be cleaved off when acids act on the cured compositions, which may cause damage.

Other crystalline compounds are also known as hardeners, such as phosphates, chlorides, nitrates or sulfates. These crystalline compounds also have drawbacks, especially because they make the setting of the pot lives for the different applications very difficult.

Further, from German Patent Specification 1252 835, the use of condensed aluminum phosphates for the curing of water-glass putties has been known.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Now, a hardener has been found which has considerable advantages over the known hardeners. According to the invention, powderized phosphate glass is added as a hardener to the potash or soda water glass which may optionally contain fillers.

The phosphate glasses suitable as hardeners have a  $P_2O_5$  content of from 20 to 80%, preferably from 50 to 70%. In addition to  $P_2O_5$ , they also contain further components which not only have an influence on the course of curing, but may also affect the properties of the products obtained. As such components, the usual oxides added to glasses, such as  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  etc., may be used. Turbidity in the glass, which easily occurs in phosphate glasses depending on their compositions, is no obstacle.

The solubility of the phosphate glasses can be highly influenced by these oxides. As the solubility of the finely powdered phosphate glass changes, the curing time also changes. However, it has been established that sufficient pot lives can be achieved with the phosphate glass used as a hardener according to the invention with a wide variety of water glasses, even the high silica water glasses, by appropriately selecting the composition.

Phosphate glasses which are highly suitable as hardeners have the following composition, for example:

$P_2O_5$	50-70%
$Na_2O$	0-15%
$MgO$	0-15%
$Al_2O_3$	0-30%
$SiO_2$	0-30%

It is also possible to use the phosphate glass in combination with known hardeners, especially with potassium silicofluoride.

According to the invention, the phosphate glass may be added in a proportion of from 1 to 30%, preferably from 5 to 20%, by weight of the water glass. When

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

several different hardeners are added, such proportions are preferably used that each of the hardeners alone does not yet cause hardening. As the filler, the usual materials can be used, such as silica in its various crystallographic forms, alumina, pearlite, aluminum silicates, china clay, clay etc. The selection of the filler depends on the field of application of the paints and putty compositions or binders containing water glass. A preferred filler is powdered quartz.

The filler can be employed in proportions of up to 80%, based on the total water-glass paint. Filler proportions of from 60 to 75% by weight are preferred.

The usual water glasses are used, e.g., those having weight ratios of  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Na}_2\text{O}$  (or  $\text{K}_2\text{O}$ ) of 3 to 4, preferably 3.3 to 3.8. The proportion of water glass is from 10 to 95, preferably from 20 to 40% by weight, based on the total putty composition.

The water-glass paints and putties or binders according to the invention can be prepared by mixing their components in any order. Preferably, however, the finely powdered phosphate glass is mixed with the filler, e.g., the powdered quartz, and this putty meal is then compounded with water-glass.

The invention will be illustrated in more detail by the following Examples.

#### Example 1

To 100 weight parts of a mixture of powdered quartzes of different grain sizes was added 6 weight parts of a finely powdered phosphate glass consisting of 10%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 20%  $\text{SiO}_2$  and 55%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . This putty meal was processed with 45 weight parts of soda water glass HK 35 with a ratio of  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Na}_2\text{O}$  of 3.8. The pot life was 45 minutes. Curing had occurred after 24 hours.

#### Example 2

To 100 weight parts of a mixture of powdered quartzes of different grain sizes was added 6 weight parts of a finely powdered phosphate glass consisting of 10%  $\text{MgO}$ , 13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 17%  $\text{SiO}_2$  and 60%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . This putty meal was processed with soda

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

water glass of 40 to 42° Be with a ratio of  $\text{Na}_2\text{O}$  :  $\text{SiO}_2$  of 3.3. The pot life was 60 minutes. Curing had occurred after 24 hours.

The putty compositions and paints are characterized by high strengths and excellent resistances, especially to water and acids.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



CLAIMS:

1. A process for the preparation of self-curing water-glass paints and water-glass putties or binders by adding a hardener to potash or soda water glass which may optionally contain fillers, characterized in that finely powdered phosphate glass is added as a hardener.
2. The process according to claim 1, characterized in that said phosphate glass has a  $P_2O_5$  content of from 20 to 80%, preferably from 50 to 70%.
3. The process according to claim 1 or 2, characterized in that said phosphate glass is added in a proportion of from 1 to 30%, preferably from 5 to 20%, by weight of the water glass.
4. The process according to any of the preceding claims, characterized in that said phosphate glass is first mixed with powdered quartz, and the resulting putty meal is then processed with water glass.
5. The process according to any of the preceding claims, characterized in that said phosphate glass is added together with another hardener, preferably potassium silicofluoride.
6. The process according to claim 5, characterized in that said phosphate glass and said other hardener are added in such proportions that either of the hardeners alone does not yet cause hardening.
7. Self-curing water-glass paints and water-glass putties or binders consisting of a hardener and potash or soda water glass which may optionally contain fillers, characterized by containing phosphate glass as a hardener.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**